

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/92179 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03C 17/38, 17/42, C09K 3/18, C08J 7/04, C04B 41/81 (74) Anwalt: WOLFF, Felix; Kutzenberger & Wolff, Theodor-Heuss-Ring 23, 50668 Köln (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05942 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Mai 2001 (23.05.2001) (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 26 299.6 26. Mai 2000 (26.05.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SUNYX SURFACE NANOTECHNOLOGIES GMBH [DE/DE]; Stolberger Str. 370, 50933 Köln (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REIHS, Karsten [DE/DE]; Leyboldstr. 58, 50968 Köln (DE). DUPARRÉ, Angela [DE/DE]; Vor dem Obertore 4, 07751 Jena-Kunitz (DE). NOTNI, Gunther [DE/DE]; Franz-Kugler-Str. 14, 07749 Jena (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SUBSTRATE WITH A REDUCED LIGHT-SCATTERING, ULTRAPHOBIC SURFACE AND A METHOD FOR THE PRODUCTION OF THE SAME

(54) Bezeichnung: SUBSTRAT MIT GERING LICHTSTREUENDER, ULTRAPHOBER OBERFLÄCHE UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a substrate with a reduced light-scattering, ultraphobic surface, to a method for the production of said substrate and to the use thereof. The substrate with a reduced light-scattering, ultraphobic surface has a total scatter loss $\leq 7\%$, preferably $\leq 3\%$ and especially $\leq 1\%$ and a contact angle in relation to water of $\geq 140^\circ$, preferably $\geq 150^\circ$.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Substrat mit einer gering lichtstreuenden, ultraphoben Oberfläche, ein Verfahren zur Herstellung des Substrates und seine Verwendung beschrieben. Das Substrat mit gering lichtstreuender ultraphober Oberfläche weist einen totalen Streulichtverlust $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ und einen Randwinkel gegenüber Wasser von $\geq 140^\circ$, bevorzugt $\geq 150^\circ$ auf.

WO 01/92179 A1

Substrat mit gering lichtstreuender, ultraphober Oberfläche und Verfahren zu seiner Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Substrat mit einer gering lichtstreuenden, ultraphoben Oberfläche, ein Verfahren zur Herstellung des Substrates und seine Verwendung.

Die Erfindung betrifft ferner ein Screening Verfahren zur Herstellung solcher Substrate. Das Substrat mit gering lichtstreuender ultraphober Oberfläche weist einen totalen Streulichtverlust $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ und einen Randwinkel gegenüber Wasser von mindestens 140° , bevorzugt von mindestens 150° , sowie einen Abrollwinkel $\leq 20^\circ$ auf.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90° beträgt und dass der Abrollwinkel 20° nicht überschreitet. Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel $\geq 140^\circ$ und einem Abrollwinkel $\leq 20^\circ$ haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens $10\text{ }\mu\text{l}$ aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche um den Abrollwinkel geneigt wird.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Eine gering lichtstreuende Oberfläche im Sinne der Erfindung bezeichnet eine Oberfläche, an der die durch Rauheit hervorgerufenen Streulichtverluste, bestimmt nach der Messvorschrift ISO/DIS 13696, $\leq 7\%$ bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ sind. Die Messung wird bei der Wellenlänge 514 nm durchgeführt und bestimmt die totalen Streuverluste in Vor- und Rückwärtsrichtung. Das genaue Verfahren ist in der Veröffentlichung von A. Duparré und S. Gliech, Proc. SPIE 3141, 57 (1997) beschrieben, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

Daneben weist die gering lichtstreuende ultraphobe Oberfläche bevorzugt eine hohe Abrieb- und Zerkratzfestigkeit auf. Nach einer Abrieb-Belastung mit der Taber-Abraser-Methode nach ISO 3537 mit CS10F Reibsteinen, 500 Zyklen bei einem Gewicht von 500g pro Reibstein findet eine Trübungszunahme von $\leq 10\%$, bevorzugt $\leq 5\%$ statt. Nach einer Kratzbelastung mit dem Sandrieseltest nach DIN 52348 findet eine Trübungszunahme $\leq 15\%$, bevorzugt $\leq 10\%$, besonders bevorzugt $\leq 5\%$ statt. Die Trübungszunahme wird gemäß ASTM D 1003 geprüft. Bei der Messung der Trübungszunahme wird das Substrat mit der Oberfläche mit sichtbarem Licht durchstrahlt und dabei die gestreuten Anteile bestimmt, die die Trübung verursachen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, ultraphobe Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer hydrophoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm mit einem perfluorierten Silan auf eine Glasfläche aufgebracht wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, dass der

Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt, weniger als 115° beträgt.

Aus der WO 96/04123 sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen bekannt. In dieser Patentanmeldung wird unter anderem gelehrt, künstliche Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen zu erzeugen, wobei der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 μm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 μm liegen. Die auf diese Weise aufgerauhten Oberflächen weisen jedoch den Nachteil auf, dass die Strukturen aufgrund ihrer Größe zu einer starken Lichtstreuung führen, wodurch die Objekte bei Durchsicht stark trübe, oder im Glanz sehr matt erscheinen. Daher können solche Gegenstände nicht für transparente Anwendungen, wie beispielsweise zur Herstellung von Verglasungen für Transportfahrzeuge oder für Gebäude verwendet werden.

Auch in der US 5 693 236 werden mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Mikronadeln aus Zinkoxid mit einem Bindemittel auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so aufgeraute Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen Kontaktwinkel bis 150° auf. Jedoch ist hier die Oberfläche durch die Größe der Unebenheiten stark lichtstreuend.

In der Veröffentlichung von K. Ogawa, M. Soga, Y. Takada und I. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 614-615 (1993) wird ein Verfahren zur Herstellung einer transparenten ultraphoben Oberfläche beschrieben, bei dem eine Glasplatte durch ein Radiofrequenzplasma aufgeraut und mit einem fluorhaltigen Silan beschichtet wird. Es wird vorgeschlagen, die Glasplatte für Fenster zu verwenden. Der Randwinkel für Wasser beträgt 155° . Jedoch hat die beschriebene Methode den Nachteil, dass die

Transparenz nur 92 % beträgt und die Größe der hergestellten Strukturen zu einer Trübung durch Streulichtverluste führt. Darüber hinaus beträgt der Abrollwinkel für Wassertropfen des Volumens 10 µl noch ca. 35°.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, transparente Substrate, bei denen keine Beeinträchtigung der Durchsicht durch Eintrübung vorliegt und nicht transparente Substrate mit einem hohen Glanz der Oberfläche, wobei die Substrate ultraphob sind, zur Verfügung zu stellen.

Um beispielsweise eine Verwendung als Scheibe in Automobilen oder Fenstern von Gebäuden zu ermöglichen, muss die Oberfläche vorzugsweise gleichzeitig eine hohe Stabilität gegenüber Verkratzungen oder Abrieb aufweisen. Nach einer Abriebbelastung mit der Taber-Abraser-Methode nach ISO 3537 (500 Zyklen, 500 g pro Rad, CS10F Steine) darf höchstens eine Trübungszunahme $\leq 10\%$, bevorzugt $\leq 5\%$ stattfinden. Nach einer Kratzbelastung mit dem Sandrieseltest nach DIN 52348 soll die Trübungszunahme $\leq 15\%$, bevorzugt $\leq 10\%$, besonders bevorzugt $\leq 5\%$ betragen. Die Trübungszunahmen beider Belastungen werden nach ASTM D 1003 bestimmt.

Ein besonderes Problem ist, dass Oberflächen die gering lichtstreuend und gleichzeitig ultraphob sein sollen, sich mit unterschiedlichsten Materialien herstellen lassen, die eine durchweg verschiedene Oberflächentopographie zeigen, wie aus den oben genannten Beispielen ersichtlich ist. Darüber hinaus lassen sich Substrate mit Oberflächen, die gering lichtstreuend und ultraphob sind auch mit ganz verschiedenen Typen von Beschichtungsprozessen herstellen. Letztlich ist besonders erschwerend, dass die Beschichtungsprozesse mit bestimmten genau definierten Prozessparametern betrieben werden müssen.

Es fehlt bislang daher auch ein Screening Verfahren, das in der Lage ist, die Materialien, die Beschichtungsprozesse und die Prozessparameter der

Beschichtungsprozesse zu ermitteln, mit denen sich Substrate mit gering lichtstreuender und ultraphober Oberfläche herstellen lassen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Substrat mit gering lichtstreuender und ultraphober Oberfläche erreicht, das Gegenstand der Erfindung ist, bei der der totale Streulichtverlust $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ und der Randwinkel gegenüber Wasser $\geq 140^\circ$, bevorzugt $\geq 150^\circ$ beträgt. Das Substrat mit gering lichtstreuender und ultraphober Oberfläche wird beispielsweise durch einen nachfolgend beschriebenen Herstellungsprozess gefertigt, der wiederum durch ein schnelles Screening Verfahren bestehend aus Auswahlritten, Berechnungsschritten und Herstellschritten gefunden werden kann.

Die ultraphobe Oberfläche oder ihr Substrat besteht bevorzugt aus Kunststoff, Glas, keramischem Material oder Kohlenstoff.

Bevorzugt ist ein Substrat mit einer Abriebfestigkeit, bestimmt durch die Trübungszunahme gemäß der Prüfmethode ASTM D 1003 von $\leq 10\%$, bevorzugt von $\leq 5\%$, bezogen auf eine Abrieb-Belastung mit der Taber-Abraser-Methode nach ISO 3537 mit 500 Zyklen, einem Gewicht von 500 g pro Reibstein und CS10F Reibsteinen.

Bevorzugt ist auch ein Substrat mit einer Kratzfestigkeit, bestimmt durch die Trübungszunahme gemäß ASTM D 1003 von $\leq 15\%$, bevorzugt von $\leq 10\%$, besonders bevorzugt von $\leq 5\%$, bezogen auf eine Kratz-Belastung mit dem Sandelrieseltest nach DIN 52348.

Bevorzugt ist weiterhin ein Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass für einen Wassertropfen des Volumens 10 μl der Abrollwinkel $\leq 20^\circ$ auf der Oberfläche beträgt.

a) Kunststoffe:

Der für die ultraphobe Oberfläche und/oder ihr Substrat besonders geeignete Kunststoff ist ein duroplastischer oder thermoplastischer Kunststoff.

Der duroplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe:
Diallylphthalat-Harz, Epoxid-Harz, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Melamin-Formaldehyd-Harz, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, Phenol-Formaldehyd-Harz, Polyimid, Silikonkautschuk und ungesättigtes Polyesterharz ausgewählt.

Der thermoplastische Kunststoff ist insbesondere aus der Reihe:
thermoplastisches Polyolefin, z. B. Polypropylen oder Polyethylen, Polycarbonat, Polyestercarbonat, Polyester (z.B. PBT oder PET), Polystyrol, Styrolcopolymerisat, SAN-Harz, kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, z.B. ABS-Polymerisat, Polyamid, Polyurethan, Polyphenylensulfid, Polyvinylchlorid oder beliebigen möglichen Mischungen der genannten Polymere ausgewählt.

Insbesondere eignen sich folgende thermoplastischen Polymere als Substrat für die erfindungsgemäße Oberfläche:

Polyolefine wie Polyethylen hoher und niedriger Dichte, d.h. Dichten von $0,91 \text{ g/cm}^3$ bis $0,97 \text{ g/cm}^3$, die nach bekannten Verfahren, Ullmann (4.) 19, Seite 167 ff, Winnacker-Kückler (4.) 6, 353 bis 367, Elias u. Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe für die industrielle Anwendung, München, Hanser 1983, hergestellt werden können.

Weiterhin eignen sich Polypropylene mit Molekulargewichten von 10.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, die nach bekannten Verfahren, Ullmann (5.) A10, Seite 615 ff., Houben-Weyl E20/2, Seite 722 ff., Ullmann (4.) 19, Seite 195 ff., Kirk-Othmer (3.) 16, Seite 357 ff., hergestellt werden können.

Es sind aber auch Copolymerisate der genannten Olefine oder mit weiteren α -Olefinen möglich, wie beispielsweise

Polymere aus Ethylen mit Buten, Hexen und/oder Octen

EVA (Ethylenvinylacetatcopolymerisate), EBA

(Ethylenethylacrylatcopolymerisate),

EEA (Ethylenbutylacrylatcopolymerisate), EAS

(Acrylsäureethylencopolymerisate),

EVK (Ethylenvinylcarbazolcopolymerisate), EPB (Ethylen-Proylen-Blockcopolymerisate), EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate), PB

(Polybutylene), PMP (Polymethylpentene), PIB (Polyisobutylene), NBR

(Acrylnitrilbutadiencopolymerisate), Polyisoprene, Methylbutylencopolymerisate, Isopren-isobutylencopolymerisate

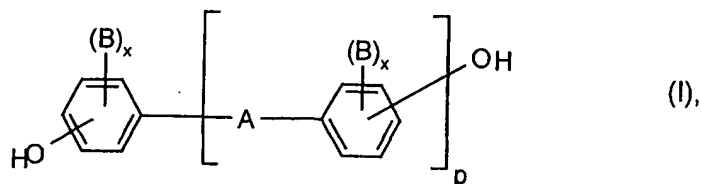
Herstellungsverfahren: solche Polymerisate sind z. B. in
Kunststoff-Handbuch, Band IV, München, Hanser Verlag,
Ullmann (4.) 19, Seite 167 ff,

Winnacker-Kückler (4.) 6, 353 bis 367,

Elias u. Vohwinkel, Neue Polymere Werkstoffe, München, Hanser 1983,

Franck u. Biederbick, Kunststoff Kompendium Würzburg, Vogel 1984,
offenbart.

Erfindungsgemäß geeignete thermoplastische Kunststoffe sind auch thermoplastische, aromatische Polycarbonate insbesondere solche auf Basis der Diphenole der Formel (I)



worin

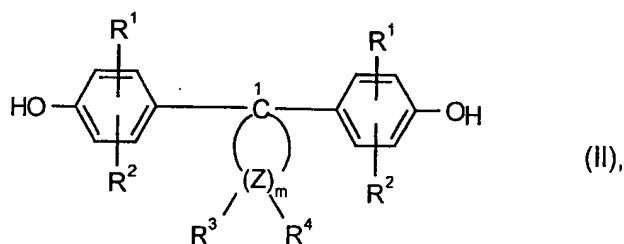
A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S-, -SO₂-, -O-, -CO-, oder ein C₆-C₁₂-Arylen-Rest, der gegebenenfalls mit weiteren, Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann,

die Reste B, unabhängig voneinander, jeweils ein C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Benzyl, Halogen, bevorzugt Chlor, Brom,

x unabhängig voneinander, jeweils 0, 1 oder 2 und

p 1 oder 0 bedeuten,

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (II),



worin

R¹ und R², unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R³ und R⁴ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

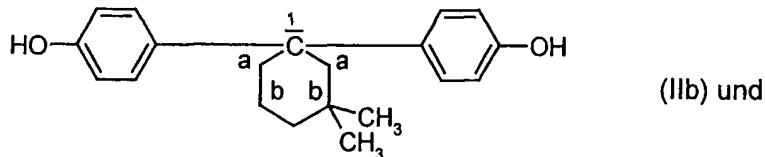
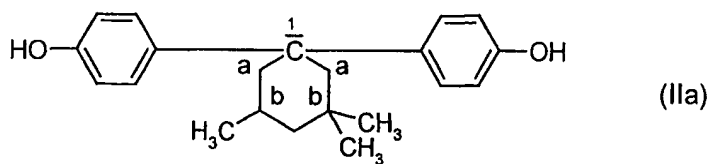
und

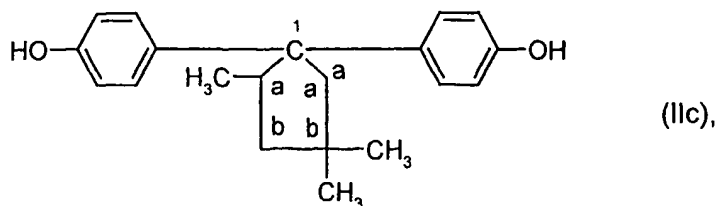
Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom Z R³ und R⁴ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (I) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest [(m = 4 oder 5 in Formel (II))] wie beispielsweise die Diphenole der Formeln





wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexyn (Formel IIc) besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen, beispielsweise

Phloroglucin,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,

1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,

1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,

Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,

2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,

2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol,

2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,

2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,

Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,

Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,

Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und

1,4-Bis-((4',4''-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-

Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Trimellitsäure, Cyanurchlorid und

3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Die zum Einsatz kommenden aromatischen Polycarbonate können teilweise durch aromatische Polyestercarbonate ausgetauscht werden.

Aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyestercarbonate sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate z.B. DE-OS 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate und/oder aromatischer Polyestercarbonate kann z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung der Kettenabbrecher und gegebenenfalls unter Verwendung der trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweiger erfolgen.

Weiterhin sind als thermoplastische Kunststoffe Styrol-Copolymerisate von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) geeignet, wie beispielsweise von Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Die Copolymerisate sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Bevorzugte Styrol-Copolymerisate sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituiertem Styrol mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-substituiertem-Maleinimid.

Besonders bevorzugte Gewichtsverhältnisse im thermoplastischen Copolymerisat sind 60 bis 95 Gew.-% der Styrolmonomeren und 40 bis 5 Gew.-% der weiteren Vinylmonomeren.

Besonders bevorzugte Copolymerisate sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000 g/mol.

Besonders bevorzugte Copolymerisate sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können

innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel \bar{M}_n) der Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60 000 bis 200 000 g/mol. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

Geeignet als thermoplastische Kunststoffe sind auch Pfropf-Copolymerisate. Diese umfassen Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Pfropfpolymerisate sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugt zum Einsatz kommende Pfropf-Copolymerisate sind z.B. Copolymerisate aus Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)-Acrylsäurealkylestern gepfropft auf Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder

Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate sind z.B. ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Die Pfropf-Copolymerisate können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspension, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Als thermoplastische Polyamide können Polyamid 66 (Polyhexamethylenadipinamid) oder Polyamide von cyclischen Lactamen mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt von Laurinlactam und besonders bevorzugt ϵ -Caprolactam = Polyamid 6 (Polycaprolactam) oder Copolyamide mit Hauptbestandteilen 6 oder 66 oder Abmischungen mit Hauptbestandteil der genannten Polyamide verwendet werden. Bevorzugt ist durch aktivierte anionische Polymerisation hergestelltes Polyamid 6 oder durch aktivierte anionische Polymerisation hergestelltes Copolyamid mit Hauptbestandteil Polycaprolactam.

b) Glas oder keramische Materialien:

Die für die ultraphobe Oberfläche und/oder ihr Substrat besonders geeigneten keramischen Materialien sind Oxide, Fluoride, Carbide, Nitride, Selenide, Telluride, Sulfide insbesondere von Metallen, Bor, Silizium oder Germanium, oder deren Mischverbindungen oder physikalische Mischungen dieser Verbindungen, insbesondere

- Oxide von Zirkon, Titan, Tantal, Aluminium, Hafnium, Silizium, Indium, Zinn, Yttrium, oder Cer,
- Fluoride von Lanthan, Magnesium, Calcium, Lithium, Yttrium, Barium, Blei, Neodym oder Aluminium als Kryolith (Natrium-Aluminiumfluorid, Na_3AlF_6),
- Carbide von Silizium oder Wolfram,
- Sulfide von Zink oder Cadmium,
- Selenide und Telluride von Germanium oder Silizium,
- Nitride von Bor, Titan oder Silizium.

Als Material für die ultraphobe Oberfläche und/oder ihr Substrat ist auch Glas grundsätzlich geeignet. Hierbei kann es sich um alle Glasarten handeln, die dem Fachmann bekannt sind und die z.B. den Veröffentlichungen von H. Scholze „Glas, Natur, Struktur, Eigenschaften“, Springer Verlag 1988 oder dem Handbuch „Gestalten mit Glas“, Interpane Glas Industrie AG, 5. Auflage 2000 beschrieben sind.

Als Glas für das Substrat wird bevorzugt ein Erdalkali-Alkali-Silikatglas auf Basis von Calciumoxid, Natriumoxid, Siliziumdioxid und Aluminiumoxid oder ein Borsilikatglas auf Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Erdalkalimetalloxiden, Boroxid, Natriumoxid und Kaliumoxid eingesetzt.

Besonders bevorzugt ist das Substrat ein Erdalkali-Alkali-Silikatglas, das an seiner Oberfläche mit einer zusätzlichen Zirkonoxid-Schicht einer Dicke von 50 nm bis 5 µm bedeckt ist.

Insbesondere sind die für Flachglas und Fensterglasanwendungen üblichen Erdalkali-Alkali-Silikatgläser geeignet, die sich z.B. aus 15 % Calciumoxid, 13 bis 14 % Natriumoxid, 70 % Siliziumdioxid und 1 bis 2 % Aluminiumoxid zusammensetzen. Weiterhin geeignet sind Borosilikatgläser, die z.B. als Brandschutzglas Verwendung finden und die sich z.B. aus 70 bis 80 % Siliziumdioxid, 7 bis 13% Boroxid, 2 bis 7 % Aluminiumoxid, 4 bis 8 % Natrium- und Kaliumoxid und 0 bis 5 % Erdalkalimetalloxiden zusammensetzen.

c) Weitere Materialien

Weiterhin geeignet ist auch Kohlenstoff, insbesondere in einer Beschichtung, die dem Fachmann als DLC-Schicht (diamond-like-carbon) bekannt ist und die in der Veröffentlichung "Dünnschichttechnologie", Hrsg. H. Frey und G. Kienel, VDI-Verlag, Düsseldorf 1987 beschrieben ist. Die DLC Schicht wird bevorzugt auf ein von Kohlenstoff verschiedenes Trägermaterial aufgebracht.

Besonders bevorzugt ist das Substrat mit einer zusätzlichen Beschichtung eines hydrophoben oder oleophoben Phobierungshilfsmittel versehen.

d) Phobierungshilfsmittel:

Als hydrophobes oder oleophobes Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingninsische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen

Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxyate, Alkylamide, Ester, Aminoxide und Alkylpolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse $M_w > 500$ bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.

Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.

Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkyl-naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.

Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

In einer anderen bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin bevorzugt sind sulfatierte, alkoxylierte Fettsäuren oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, mit 6 bis 60, ganz besonders bevorzugt mit 7-30 Ethylenoxid versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Ganz besonders bevorzugt ist ein bei dem zwischen der Phobierungshilfsmittelschicht und dem Substrat eine zusätzliche Haftvermittlerschicht auf Basis von Edelmetallen, bevorzugt eine Goldschicht mit einer Schichtdicke von 10 bis 100 nm angeordnet ist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Auswahl von gegebenenfalls oberflächenbeschichteten Substraten mit ultraphoben und gering lichtstreuenden Oberflächen, bei dem

- A) mindestens ein gegebenenfalls oberflächenbeschichtetes Substrat hinsichtlich Zusammensetzung, Dicke und Abfolge von Einzelschichten ausgewählt wird,
- B) die Oberflächentopographie jedes Substrates gemäß A) variiert und jeweils der totale Lichtstreuverlust der Substrate berechnet wird und Substrate mit einer Oberflächentopographie mit einer totalen Lichtstreuung $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ ausgewählt werden,
- C) die Oberflächen der gemäß B) ausgewählten Substrate auf die topographische Bedingung für ultraphobe Eigenschaften gemäß folgender Gleichung geprüft werden:

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (1)$$

wobei das Integral der Funktion $S(\log f)$ zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, mindestens 0,3 beträgt,

- D) die Substrate mit Oberflächentopographien, die die Bedingung gemäß C) erfüllen, ausgewählt werden.

Im folgenden werden die bevorzugten Einzelheiten der Verfahrensschritte A) bis D) näher erläutert.

A) Auswahl eines Schichtsystems gekennzeichnet durch Zusammensetzung, Dicke und Abfolge von Einzelschichten

Als Substrate im Sinne der Erfindung eignen sich prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Materialien bzw. deren Kombination. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Substrat um die oben unter Punkt b und c genannten Materialien. Das Substrat kann beschichtet oder unbeschichtet sein. Das unbeschichtete Substrat weist mindestens eine Schicht auf. Das beschichtete Substrat weist mindestens zwei in der Regel jedoch eine Vielzahl von Schichten auf. Das Substrat wird vorzugsweise hinsichtlich seiner Zusammensetzung, der Dicke der jeweiligen Schicht, der Dicke des gesamten Substrates und gegebenenfalls der Abfolge der einzelnen Schichten ausgewählt.

Bei der Auswahl der Zusammensetzung und bei der Schichtenfolge des Substrates berücksichtigt der Fachmann jedoch insbesondere zusätzliche Eigenschaften, die die Oberfläche des Substrates in der jeweiligen technischen Anwendung erfüllen muss. Wenn beispielsweise für die Anwendung eine besonders hohe Kratzfestigkeit von Bedeutung ist, wird der Fachmann dann insbesondere harte Materialien, wie z.B. TiN, SiC, WC oder Si₃N₄ auswählen.

Dem Fachmann ist grundsätzlich bekannt, welche Bedingungen bei der Auswahl des Schichtmaterials, der Schichtdicken und der Reihenfolge des Schichtaufbaus bei Schichtsystemen einzuhalten sind, um unerwünschte optische Wirkungen wie z.B. Absorption, Farbstiche (durch Absorption oder Interferenz) oder Spiegelungen zu vermeiden. Andererseits ist es in vielen Fällen auch wünschenswert, optische Eigenschaften, wie farbig

erscheinende Schichten, teilreflektierende oder vollreflektierende Schichten gezielt bereitzustellen.

B) Berechnung der totalen Lichtstreuverluste für verschiedene Oberflächentopographien und Auswahl der Topographien mit einer totalen Lichtstreuung $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$

Die gemäß Schritt A) ausgewählten Schichtsysteme werden mit verschiedenen Oberflächentopographien versehen und auf ihren totalen Lichtstreuung untersucht.

Die Berechnung bzw. Ermittlung des totalen Lichtstreuverlustes ist dem Fachmann bekannt und wird in der Technik vielfach, z.B. bei der Entwicklung optischer Bauteile durchgeführt. Die Vorschrift zur Berechnung ist z.B. in der Veröffentlichung von A. Duparré, Thin Films in Optical Coatings, CRC Press, Boca Raton, London 1995 beschrieben, die hiermit als Referenz eingefügt wird und somit als Teil der Offenbarung dient. Dort wird in der Gleichung 10 angegeben:

$$ARS = \sum_i \sum_j K C_i C_j^* PSD_{ij}(2\pi f) \quad (2)$$

Hierbei ist ARS der winkelaufgelöste Streulichtanteil (angle resolved scatter). Der totale Streulichtverlust TS (total integrated scatter) ergibt sich durch Integration des ARS über den Vorwärtshalbraum und rückwärtigen Halbraum:

$$TS = \int_{\Omega} ARS d\Omega \quad (3)$$

Der optische Faktor K für die Streuung in den rückwärtigen Halbraum bzw. Vorwärtshalbraum wird in der Veröffentlichung von P. Bousquet, F. Flory, P.

Roche, Scattering from multilayer thin films: theory and experiment, J. Opt. Soc. Am. Vol. 71 (1981) nach den im Anschluß an Formel 22 bzw. 23 auf S. 1120 angegebenen Vorschriften aus dem polaren und azimuthalen Einfallswinkel, der verwendeten Wellenlänge sowie den Brechungsindizes der Schichtmaterialien ermittelt.

Die optischen Faktoren C_i , C_j werden aus den Formeln 22 und 23 in der Veröffentlichung von P. Bousquet, F. Flory, P. Roche, Scattering from multilayer thin films: theory and experiment, J. Opt. Soc. Am. Vol. 71 (1981) wie folgt berechnet. Hierbei bezeichnet i und j die Nummer der Grenzfläche. Konjugiert-komplexe Größen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Die Faktoren C_i , C_j werden mit Hilfe der Formeln 17, 18, 19 und 20 auf S. 1119 aus den Feldstärken E an den Schichtgrenzflächen und den auf S. 1119 angegebenen Vorschriften für die Admittanzen Y errechnet. Die Admittanzen Y werden gemäß der 4 Formeln (ohne Nummer) auf S. 1119, linke Spalte, letzter Absatz, aus den Brechungsindizes n , der Dielektrizitätskonstanten, der magnetischen Feldkonstanten, der Schichtdicken e und dem polaren Einfallswinkel θ_0 berechnet. Die Feldstärkeberechnungen werden mittels der für den Fachmann bei der Berechnung von Schichtsystemen geläufigen Rekursionsmethoden durchgeführt, die auf S. 1117 und 1118 als Vorschrift beschrieben sind.

Zur Durchführung der oben genannten Berechnungen werden die optischen Brechungsindizes bei der Wellenlänge des streuenden Lichtes benötigt, die wie folgt ermittelt werden:

Als Referenzwellenlänge wird hier z. B. 514 nm gewählt. Für eine Vielzahl von Materialien sind die optischen Brechungsindizes bei dieser Wellenlänge bekannt. Sie können beispielsweise der Veröffentlichung Handbook of Optical Constants of Solids, Ed. E. D. Palik, Academic Press, San Diego, 1998 entnommen werden, die hiermit als Referenz eingefügt wird und somit als Teil der Offenbarung dient. Falls ein optischer Brechungsindex nicht

bekannt ist, kann dieser auch experimentell bestimmt werden. Die hierzu notwendige Vorschrift ist dem Fachmann bekannt und kann z. B. der Veröffentlichung von H. A. Macleod, Thin Film Optical Filters, Macmillan Publishing Company, New York; Adam Hilger Ltd., Bristol, 1986 entnommen werden, die hiermit als Referenz eingefügt wird und somit auch als Teil der Offenbarung dient.

Für die Einhaltung der totalen Streuverluste $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ können in Gleichung (1) verschiedene Verläufe der Funktion PSD(f) ermittelt werden. Die Funktion PSD(f) ist dem Fachmann als spektrale Leistungsdichte (power spectral density) wohlbekannt und wird vielfach zur quantitativen statistischen Beschreibung der Topographie von Oberflächen verwendet. Einzelheiten hierzu können der Veröffentlichung von J.C. Stover, Optical Scattering, 2nd Edition, SPIE Press Bellingham, Washington, USA 1995 entnommen werden, die hiermit als Referenz eingefügt wird und somit als Teil der Offenbarung dient. Für die Menge \mathfrak{R} aller in diesem Schritt ermittelten Funktionen $\mathfrak{R}=\{\text{PSD}(f)\}$ liegen Oberflächen verschiedener Topographie vor, die totale Streuverluste $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ besitzen.

Bei der Auswahl der Funktionen PSD(f) werden folgende Einschränkungen gemacht, um die Auswahl auf solche Funktionen zu beschränken, die dem Fachmann als sinnvoll erscheinen. Hier werden also solche Funktionsverläufe ausgeschlossen, die zwar die geforderte Streulichtbedingung mathematisch erfüllen, jedoch physikalisch bzw. technisch unsinnig sind.

- a) Es werden nur Ortsfrequenzen im Bereich von $f_1 = 10^{-3}\mu\text{m}^{-1}$ und $f_2 = 10^3\mu\text{m}^{-1}$ berücksichtigt.
- b) Als Obergrenze der Funktion PSD(f) wird verwendet:

$$\log[\text{PSD}_{\max}(f) / \text{nm}^4] = 16 - 2\log[f / \mu\text{m}^{-1}] \quad (4)$$

- c) Als Untergrenze der Funktion PSD(f) wird verwendet:

$$\log[\text{PSD}_{\min}(f) / \text{nm}^4] = 2 - 2\log[f / \mu\text{m}^{-1}] \quad (5)$$

- d) Es werden keine unstetigen und keine nicht differenzierbaren Funktionsverläufe berücksichtigt. Dem Fachmann ist geläufig, welche Funktionsverläufe als sinnvoll und verwendbar anzusehen sind. In der Literatur sind verschiedenste Typen von Funktionsverläufen für die Funktion PSD(f) beschrieben. Diese können als Referenz und als Vergleich zum Erkennen von artifiziellen, bzw. physikalisch unsinnigen Funktionen mit herangezogen werden.

E. Church, M. Howells, T. Vorbürger, „Spectral analysis of the finish of diamond-turned mirror surfaces“, Proc. SPIE 315 (1981) 202

J. M. Bennett, L. Mattsson, „Introduction to Surface roughness and scattering“, OSA Publishing, Washington D.C. 1999, Chapter 5
"Statistics for selected surfaces“,

C. Walsh, A. Leistner, B. Oreb, „Power spectral density analysis of optical substrates for gravitational-wave interferometry“, Applied Optics 38 (1999) 4790

D. Rönnow, „Interface roughness statistics of thin films from angle resolved light scattering at three wavelengths“, Opt. Eng. 37 (1998) 696

C. Vernold, J. Harvey, „Effective surface PSD for bare hot isostatic pressed (HIP) beryllium mirrors“, Proc. SPIE 1530 (1991) 144

A. Duparré, G. Notni, R. Recknagel, T. Feigl, S. Gliech,
„Hochauflösende Topometrie im Kontext globaler Makrostrukturen“,
Technisches Messen 66 (1999) 11

R. Recknagel, T. Feigl, A. Duparré, G. Notni, „Wide scale surface
measurement using white light interferometry and atomic force
microscopy“, Proc. SPIE 3479 (1998) 36

S. Jakobs, A. Duparré, H. Truckenbrodt, "Interfacial roughness and
related scatter in ultraviolet optical coatings: a systematic
experimental approach", Applied Optics 37 (1998) 1180

V. E. Asadchikov, A. Duparré, S. Jakobs, A. Yu. Karabekov, I.V.
Kozhevnikov, "Comparative study of the roughness of optical surfaces
and thin films by x-ray scattering and atomic force microscopy",
Applied Optics 38 (1999) 684

E. Quesnel, A. Dariel, A. Duparré, J. Steinert, „VUV Light Scattering
and Morphology of Ion Beam Sputtered Fluoride Coatings“, Proc.
SPIE 3738 (1999)

C. Ruppe and A. Duparré, „Roughness analysis of optical films and
substrates by atomic force microscopy“, Thin Solid Films 288 (1996) 8

Diese Publikationen werden hiermit als Referenz eingeführt und
gelten somit als Teil der Offenbarung.

**C) Prüfung der ausgewählten Oberflächentopographien gemäß
Schritt B) auf ultraphobe Eigenschaften**

Für die in Schritt B) ausgewählte Menge der Funktionen $\mathfrak{R}=\{\text{PSD}(f)\}$ wird nun rechnerisch geprüft, welche Teilmenge $\mathfrak{T}=\{\text{PSD}(f)\} \subset \mathfrak{R}=\{\text{PSD}(f)\}$ von Oberflächentopographien, also Funktionen $\text{PSD}(f)$, ultraphobe Eigenschaften aufweisen. Dazu werden frequenzabhängige Amplituden $a(f)$ aus den $\text{PSD}(f)$ Kurven gemäß folgender Formel bestimmt.

$$a(f) = \sqrt{4\pi \int_{f/\sqrt{D}}^{f\sqrt{D}} \text{PSD}(f') f' df'} \approx 2f \sqrt{\pi \text{PSD}(f) \log D} \quad (6)$$

Als Konstante D , die die Breite des Integrationsintervalls bestimmt und innerhalb dessen die Funktion $\text{PSD}(f)$ als konstant betrachtet wird, wurde hier in allen Fällen der Wert $D=1,5$ verwendet. Diese Formel entspricht prinzipiell der Berechnung von ortsfrequenzabhängigen Amplituden, die auch in J.C. Stover, Optical Scattering, 2nd Edition, SPIE Press Bellingham, Washington, USA 1995 in Formel (4.19) auf Seite 103, sowie in Tabelle 2.1 auf Seite 34 und Tabelle 2.2 auf Seite 37 beschrieben ist.

In der internationalen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/99/10322 sind z.B. ultraphobe Oberflächen beschrieben, bei denen die Oberflächentopographie so aufgebaut ist, dass der Wert des Integrals einer Funktion S

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (7)$$

die einen Zusammenhang zwischen den Ortsfrequenzen f der einzelnen Fourierkomponenten und deren Amplituden $a(f)$ gibt, zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, mindestens 0,5 beträgt und die aus einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material bestehen oder mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Material beschichtet sind. Ebenfalls bevorzugt beträgt der Wert des Integrals mindestens 0,3.

Mit Hilfe der Beziehung (7) wird nun für alle Funktionen $PSD(f)$ der Menge $\mathfrak{R}=\{PSD(f)\}$ der Wert des Integrals der Funktion $S(\log f)$ zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu m^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu m^{-1}) = 3$ berechnet. Alle Funktionen $PSD(f)$, deren Integral $\geq 0,3$ beträgt, werden als Menge $\mathfrak{S}=\{PSD(f)\}$ zusammengefasst. Für Topographien, die durch diese Funktionen $PSD(f)$ beschrieben sind liegt ein totaler Lichtstreuverlust $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ und eine ultraphobe Eigenschaft vor, die zu einem Randwinkel für Wasser $\geq 140^\circ$ führt.

D) Auswahl der Schichtsysteme, die beide Bedingungen aus Schritt B) und Schritt C) erfüllen

Existieren nun vorzugsweise berechnete Oberflächentopographien $PSD(f)$, die beide Eigenschaften erfüllen, die also gemäß Berechnung ultraphob und gering lichtstreuend sind, so ist sicher, dass sich der gewählte Schichtaufbau durch eine geeignete Strukturierung einer solchen Oberfläche herstellen lässt. Von den vielen möglichen Schichtaufbauten können nur ausgewählte Schichten beide Bedingungen, Ultraphobie und geringe Lichtstreuung, erfüllen. Die vorzugsweise rechnerische Vorauswahl der Schritte A) bis C) ermöglicht es, viel unnötige experimentelle Arbeit bei der Optimierung der Schichten zu vermeiden. Optimierungsversuche für die Mehrzahl der Systeme, die nicht auf geeignete Weise topographisch strukturiert werden können, können somit vermieden werden.

Die Schritte A) bis C) lassen sich in geeigneter Weise durch Rechenanlagen unterstützen bzw. automatisieren. Der Rechenaufwand zur Prüfung eines einzelnen Schichtaufbaus ist so gering, dass sich mühelos innerhalb einer kurzen Zeit eine große Anzahl von Schichtaufbauten numerisch prüfen lässt.

Die Rechenprogramme können auch insbesondere so aufgebaut werden, dass die Schritte A) bis C) in einer Weise durchgeführt werden, in der sich

die Schichtaufbauten numerisch optimieren lassen. Dies wird mit folgendem Beispiel erläutert:

In Schritt A) wird eine Substrat aus einem Material a mit einer Schichtdicke d_{a1} und einem Brechungsindex n_a ausgewählt. Nach Prüfung der Bedingung für geringe Lichtstreuung in Schritt B) und der Bedingung für Ultraphobie in Schritt C) werden die Topographien ausgewählt für die beide Bedingungen gelten. Nun wird die Substratdicke d_{a1} um ein Inkrement Δd erhöht auf $d_{a2} = d_{a1} + \Delta d$. Nach erneuter Prüfung der Bedingungen der Schritte B) und C) kann nun festgestellt werden, ob sich die Menge der signifikant verschiedenen Topographien anhand der entsprechenden Funktionen $PSD(f)$ geändert hat. Derartige Berechnungszyklen der Schritte A) bis C) können nun solange fortgeführt werden, bis sich innerhalb eines gegebenen Intervalls die Substratdicke d_{opt} ermittelt ist, für die die Menge der signifikant verschiedenen Topographien $\mathfrak{Z}_{opt} = \{PSD(f)\}$ anhand der entsprechenden Funktionen $PSD(f)$ am grössten ist. Die Substratdicke d_{opt} stellt insofern ein Optimum dar, als hier die meisten verschiedenen Topographien der Oberfläche vorliegen, bei der beide Bedingungen aus Schritt B) und C) eingehalten werden. Bei der Substratdicke d_{opt} lässt sich somit am prinzipiell einfachsten eine Strukturierung der Oberfläche mit den gewünschten Eigenschaften durchführen, da hier die meisten Möglichkeiten vorliegen.

In entsprechender Weise kann verfahren werden, wenn die Schichtdicken von Substraten aus mehreren Schichten optimiert werden sollen, z.B. für ein 2-Schichtsystem mit dem Aufbau der Schichten (a, b) mit den Schichtdicken d_a und d_b . Hier kann innerhalb der gegebenen minimalen und maximalen Schichtdicken der Schichten a und b das Optimum hinsichtlich der Schichtdicken ($d_{opt a}, d_{opt b}$) ermittelt werden.

In entsprechender Weise kann auch verfahren werden, wenn noch kompliziertere Systeme aus drei und mehr Schichten vorliegen.

Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die erfindungsgemäßen Substrate untersucht.

Ein weiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Auswahl von Prozeßparametern zur Herstellung von ultraphoben und gering lichtstreuenden Oberflächen von gegebenenfalls oberflächenbeschichteten Substraten, bei dem:

- E. die Oberflächen von Substraten unter Variation der für die Erzeugung der Oberflächentopographie notwendigen Prozessparameter, seriell oder parallel, bevorzugt parallel, hergestellt werden,
- F. die totale Lichtstreuung aller gemäß E) erzeugten Oberflächen bestimmt wird,
- G. der Randwinkel eines Wassertropfens zumindest auf der jeweiligen Oberfläche bestimmt wird, deren Lichtstreuung gemäß F) $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ beträgt und
- H. die Substrate, auf deren Oberfläche ein Wassertropfen einen Randwinkel $\geq 140^\circ$, bevorzugt $\geq 150^\circ$ aufweist und deren Lichtstreuung $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ beträgt, identifiziert und die Prozeßparameter zu deren Herstellung ausgewählt werden.

Im folgenden werden die bevorzugten Einzelheiten der Verfahrensschritte E) bis H) näher erläutert.

E) Herstellung von Schichtsystemen unter Variation der für die Erzeugung der Oberflächentopographie notwendigen Prozessparameter (seriell oder parallel).

Für die ausgewählten Substrate oder gegebenenfalls Substrate aus mehreren Schichten, die ultraphobe und gering lichtstreuende Eigenschaften besitzen, kann der Fachmann leicht technisch geeignete Beschichtungsverfahren vorschlagen.

Hier kommen grundsätzlich alle Prozesse in Frage, mit deren Hilfe Oberflächen fester Körper mit einer Schicht überzogen werden können. Diese Dünnschichttechniken können generell in 3 Kategorien gegliedert werden: Beschichtungsprozesse aus der Gasphase, Beschichtungsprozesse aus der Flüssigphase und Beschichtungstechniken aus der Festphase.

Beispiele für Beschichtungsprozesse aus der Gasphase beinhalten verschiedene Verdampfungsmethoden und Glimmentladungsprozesse, wie

- Kathodenzerstäubung (Sputtern);
- Aufdampfung mit oder ohne Ionenstützung, wobei die Verdampfungsquelle durch eine Vielfalt verschiedener Techniken betrieben werden kann, wie: Elektronenstrahlheizung, Ionenstrahlheizung, Widerstandsheizung, Strahlungsheizung, Heizung durch Radiofrequenzinduktion, Heizung durch Lichtbögen mit Elektroden oder Lasern;
- chemische Abscheidung aus der Dampfphase (CVD);
- Ionenplattierung (ion plating);
- Plasmaätzung von Oberflächen;
- Plasmaabscheidung;
- Ionenätzung von Oberflächen;
- reaktive Ionenätzung von Oberflächen.

Beispiele für Beschichtungsprozesse aus der flüssigen Phase sind:

- elektrochemische Abscheidung;
- Sol-Gel-Beschichtungstechnik;
- Sprühbeschichtung;
- Beschichtung durch Gießen;
- Beschichtung durch Tauchen;
- Beschichtung durch Aufschleudern („Spincoaten“ im „spin-up“ Modus oder „Spincoaten“ im „spin-down“ Modus);
- Beschichtung durch Aufstreichen;
- Beschichtung durch Aufrollen.

Beispiele für Beschichtungsprozesse aus der festen Phase sind:

- Verbinden mit einem bereits vorgefertigten festen Film, beispielsweise durch Laminieren oder Verkleben;
- Pulverbeschichtungsverfahren.

Eine Auswahl verschiedener Dünnschichttechniken, die für die vorliegenden Zwecke eingesetzt werden können, wird auch in der Veröffentlichung Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques, Noyes Publications, 1988 genannt, die hiermit als Referenz eingefügt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

Dem Fachmann ist weiterhin geläufig, welche Prozessparameter des gewählten Beschichtungsprozesses grundsätzlich die Rauigkeit bzw. die Topographie der Oberfläche beeinflussen.

Beispielsweise sind für die Herstellung dünner Schichten auf Glas durch Aufdampfen folgende Prozessparameter für die Topographie der Oberfläche von Bedeutung: Substratvorbehandlung (z.B. Glimmen, Reinigen, Laserbehandlung) Substrattemperatur, Verdampfungsrate,

Hintergrunddruck, Restgasdruck, Parameter bei reaktiven Aufdampfen (z.B. Partialdrücke der Komponenten), Heizen/Bestrahlung nach der Verdampfung, Parameter der Ionenstützung während des Verdampfens.

Für andere Beschichtungsverfahren kennt der Fachmann die Parameter, insbesondere die, die für die Beeinflussung der Topographie wesentlich sind, und wählt sie entsprechend aus, wie dies am Beispiel der Verdampfung aufgeführt wurde.

Neben der Variation der Prozessparameter des Beschichtungsprozesses kann auch eine Vor- oder Nachbehandlung der Oberfläche oder eine Vor- und Nachbehandlung der Oberfläche mit verschiedenen Prozessparametern zur Veränderung der Topographie der Oberfläche erfolgen. Dies geschieht beispielsweise durch eine thermische Behandlung, eine Plasmaätzung, eine Ionenstrahlbehandlung, eine elektrochemische Ätzung, eine Elektronenstrahlbehandlung, eine Behandlung mit einem Partikelstrahl, der Behandlung mit einem Laserstrahl, oder durch eine mechanischen Behandlung durch direkten Kontakt mit einem Werkzeug.

Dem Fachmann ist geläufig, welche Prozessparameter des gewählten Behandlungsprozesses grundsätzlich die Rauigkeit bzw. die Topographie der Oberfläche beeinflussen.

Die optimale Einstellung der rauigkeitsbestimmenden Prozessparameter des Beschichtungsprozesses kann auf einfache Weise durch Prüfung einer großen Zahl verschiedener Einstellungen von Prozessparametern vorgenommen werden. Hierzu wird wie folgt vorgegangen:

Eine jeweils bestimmte Oberflächentopographie eines Substrates wird bei verschiedenen Teiloberflächen a, b, c, ... vorzugsweise chemisch, mechanisch und/oder thermisch hergestellt.

Ebenfalls bevorzugt wird ein Substrat an verschiedenen Teiloberflächen a, b, c, ... mit einer Schicht beschichtet, wobei für jede Teiloberfläche ein anderer Satz von Prozessparametern eingestellt wird.

Zum Beispiel können für einen Aufdampfprozess für jede der Teiloberflächen verschiedene Aufdampfraten gewählt werden. Die Teiloberflächen können seriell oder auch durch geeignete Vorrichtungen parallel beschichtet werden.

Im Fall der seriellen Beschichtung wird vorzugsweise das gesamte Substrat durch eine geeignete Maskenvorrichtung abgedeckt und nur die Teiloberfläche a, die in diesem Schritt beschichtet werden soll, wird nicht durch die Maske geschützt. Die Maske kann durch eine Öffnung in einem Vorhang ausgeführt sein, die sich nahe an dem zu beschichtenden Substrat befindet.

In einer möglichen Ausführung kann die Maske durch eine feststehende Öffnung in einem Vorhang ausgeführt sein. Das Substrat bewegt sich dann im Verlauf der Beschichtung der einzelnen Teiloberflächen a, b, c, ... relativ zum Vorhang mit der Blendenöffnung hinweg, indem entweder das Substrat und/oder der Vorhang mit der Blendenöffnung bewegt wird.

In einer anderen Ausführung wird die Blende nicht durch eine feststehende Öffnung in einem Vorhang ausgeführt, sondern der Vorhang selbst besteht aus mehreren gegeneinander beweglichen Teilen, die abhängig von deren Stellungen wahlweise an verschiedenen Stellen des Vorhangs eine Öffnung freigeben.

In einer weiteren Ausführung kann die Maske aber auch durch eine Photoresist-Beschichtung auf dem Substrat ausgeführt sein, wobei die Photoresist-Beschichtung auf der Teiloberfläche a, in diesem Schritt beschichtet werden soll, belichtet, entwickelt und entfernt wird. Nach der Beschichtung der Teiloberfläche a und vor der Beschichtung der nächsten

Teiloberfläche b wird dann die Teiloberfläche a wieder durch eine Schutzschicht abgedeckt, die sie während aller nachfolgenden Beschichtungsvorgänge der Teiloberflächen b, c, ... gegen eine erneute Beschichtung schützt.

Alle derartigen Maskentechniken sind dem Fachmann bei der Strukturierung von Beschichtungen wohlbekannt und werden beispielsweise in der Halbleitertechnik vielfach eingesetzt. Die Verwendung von mechanischen Masken in verschiedensten Ausführungen ist für Dünnschichttechniken durch Verdampfung oder Kathodenzerstäubung seit langem gebräuchlich. Eine Übersicht über photolithographische Maskentechniken findet sich in den Veröffentlichungen von Sze, VLSI Technology, McGraw-Hill, 1983 und Mead et al., Introduction to VLSI Techniques, Addison-Wesley, 1980, die hiermit als Referenzen eingefügt werden und somit als Teil der Offenbarung gelten.

Im Fall der Substrattemperatur als Prozessparameter für einen Verdampfungsprozess kann an jeder Teiloberfläche a, b, c, ... , n eine andere Temperatur T_a , T_c , T_b , ... , T_n gewählt werden und die Beschichtung des gesamten Substrates mit allen Teiloberflächen parallel vorgenommen werden.

Die automatisierte Herstellung solcher Probenreihen ist dem Fachmann geläufig und entspricht grundsätzlich dem Vorgehen bei der automatisierten Herstellung von Einzelschichten.

Das Vorgehen ist grundsätzlich nicht auf einen Aufdampfprozess beschränkt, sondern es kann für alle Beschichtungsverfahren, die unter E) aufgeführt sind verwendet werden.

Die Teiloberflächen können auf einem gemeinsamen Substrat oder auch auf mehreren Substraten liegen. Bei einem gemeinsamen Substrat können die

Teiloberflächen in jeder beliebigen Reihenfolge angeordnet werden, also z.B. in einem quadratischen Feld oder auch in einem rechteckigen oder linearen Feld.

Die Größe der Teiloberflächen beträgt $\leq 9 \text{ cm}^2$, bevorzugt $\leq 4 \text{ cm}^2$, besonders bevorzugt $\leq 1 \text{ cm}^2$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 0,4 \text{ cm}^2$. Die Gesamtzahl der verschiedenen Teiloberflächen beträgt ≥ 10 , bevorzugt ≥ 100 und besonders bevorzugt $\geq 10^4$.

F) Bestimmung der totalen Lichtstreuung aller in Schritt E) erzeugten Oberflächen

Anschließend werden alle in Schritt E) erzeugten Oberflächen auf ihre totalen Lichtstreuverluste geprüft. Dazu werden die Teiloberflächen in einer Messanordnung befestigt, die in ISO/DIS 13696 und z.B. in der Veröffentlichung von A. Duparré und S. Gliech, Proc. SPIE 3141, 57 (1997) beschrieben ist. Hierzu wird mit Hilfe einer Lichtquelle bei 514 nm die Teiloberfläche auf einem Teilgebiet oder mittels einer Abtastvorrichtung über die Gesamtfläche beleuchtet. Während der Beleuchtung werden mit Hilfe eines sammelnden Elementes (Ulbrichtkugel oder Coblenzkugel) nacheinander die totalen Streuverluste in den rückwärtigen Halbraum und den Vorwärtshalbraum bestimmt.

Neben der Bestimmung der totalen Streuverluste können auch noch weitere Eigenschaften der Schichten bestimmt werden. Beispielsweise ist hier die Messung der Kratzfestigkeit und Abriebfestigkeit sinnvoll, wenn die Oberflächen besonders hohen Kratz- oder Abreibbeanspruchungen ausgesetzt sind, z.B. bei Scheiben in Automobilen.

Die Abriebfestigkeit wird mit der Taber-Abraser-Methode nach ISO 3537 bei 500 Zyklen mit 500 g pro Reibstein und CS10F Reibsteinen durchgeführt. Anschließend wird die Trübungszunahme gemäß ASTM D 1003 geprüft.

Die Kratzfestigkeit wird nach dem Sandrieseltest nach DIN 52348 durchgeführt. Anschließend wird die Trübungszunahme gemäß ASTM D 1003 geprüft.

F2) Beschichtung der verschiedenen erzeugten Oberflächen gemäß Schritt E) mit einer Goldschicht von 10 bis 100 nm und einer Monolage eines Phobierungshilfsmittels (Decanthiol)

Um die verschiedenen Oberflächentopographien hinsichtlich ihrer ultraphoben Eigenschaften untereinander zu vergleichen, wird vorzugsweise die Beschichtung mit einem einheitlichen Phobierungshilfsmittel vorgenommen. Durch die Wahl eines einheitlichen Phobierungshilfsmittels wird die Untersuchung der ganz unterschiedlichen Topographien, die grundsätzlich zur Ausbildung ultraphober Oberflächen mit geringer Lichtstreuung geeignet ist, möglich.

Bevorzugt wird die Beschichtung mit einem Alkylthiol, besonders bevorzugt mit Decanthiol vorgenommen. Vorzugsweise wird das Decanthiol aus einer Lösung von 1 g/l in Ethanol über 24 h durch Adsorption bei Raumtemperatur vorgenommen. Zuvor wird eine Haftvermittlerschicht in einer Dicke von 10 nm bis 100 nm, vorzugsweise Gold, Silber oder Platin, aufgetragen. Die Auftragung des Haftvermittlers wird vorzugsweise durch Kathodenzerstäubung vorgenommen.

Die Beschichtung mit einem Phobierungshilfsmittel erfolgt vorzugsweise auf allen Teiloberflächen gleichzeitig.

G) Bestimmung des Randwinkels aller in Schritt F) und gegebenenfalls F2) erzeugten Oberflächen

Anschließend wird an den Teiloberflächen der Randwinkel der Testflüssigkeit, vorzugsweise Wasser bestimmt. Die Bestimmung des Abrollwinkels erfolgt z.B. durch Neigen des planen Substrates bis zum Abrollen des Tropfens der Testflüssigkeit.

H) Auswahl der beschichteten Oberflächen aus Schritt F) und gegebenenfalls F2) mit einem Randwinkel $\geq 140^\circ$, bevorzugt $\geq 150^\circ$ und einer totalen Lichtstreuung $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$

Hier werden nun alle die Oberflächen, bzw. die Einstellungen von Prozessparametern des verwendeten Beschichtungsprozesses ausgewählt, bei denen ein Randwinkel $\geq 140^\circ$, bevorzugt $\geq 150^\circ$ und eine totalen Lichtstreuung $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ vorliegt.

In Abhängigkeit vom erreichten Ergebnis können die Schritte E – H erneut für andere Prozessparameter der Beschichtung durchgeführt werden.

Nach der Auswahl der Oberflächen mit einem Randwinkel $\geq 140^\circ$, bevorzugt $\geq 150^\circ$ und einer totalen Lichtstreuung $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$, werden die Prozessparameter des Beschichtungsprozesses verwendet, um größere Mengen des Substrates mit der Oberfläche herzustellen. Diese Herstellung erfolgt gemäß den in Schritt H ausgewählten Prozeßparametern.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Werkstoff oder Baustoff, der eine erfindungsgemäße ultraphobe und transparente Oberfläche aufweist und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden ist.

Für die erfindungsgemäßen Oberflächen gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Gegenstand der Erfindung sind

deshalb auch die folgenden Verwendungen der erfindungsgemäßen phobierten und gering lichtstreuenden Oberflächen:

Im Fall von transparenten Materialien können die phobierten Oberflächen als Scheibe oder als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge, Flugzeuge oder Häuser verwendet werden.

Eine weitere Verwendung sind Fassadenelemente von Gebäuden, um sie vor Nässe zu schützen.

Beispiel

Es wurde ZrO_2 mit 1 μm Schichtdicke als Einfachschicht ausgewählt. Aus der dem Fachmann geläufigen Literatur wurde ein optischer Brechungsindex von 2,1 entnommen.

Für diese Schichtkonfiguration und ein Glassubstrat mit dem Brechungsindex 1,52 wurden für verschiedene angenommene Oberflächentopografien mit unterschiedlichem Rauheitsgrad der totale Lichtstreuverlust bei einer Wellenlänge von 514 nm gemäß der Vorschrift unter Schritt B) berechnet.

Eine Topographie mit einem besonders bevorzugten Lichtstreuverlust $\leq 1 \%$ wurde ausgewählt. Der berechnete totale Streuverlust in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung war für diese Topographie 0,8 %.

Für diese Topographie wurde zur Prüfung auf ultraphobe Eigenschaften das Integral der Funktion $S(\log f)$ wie unter Schritt C) angegeben berechnet und ein Wert von 0,42 erhalten.

Da nach diesem Ergebnis Oberflächentopographien für dieses Schichtsystem existieren, die die Bedingung ultraphob und gering lichtstreuend erfüllen, wurde das System zur experimentellen Realisierung ausgewählt.

Als Beschichtungsprozess wurde die Elektronenstrahlverdampfung gewählt. Ein planes Glassubstrat mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 5 mm wurde in einer automatisierten Reinigungsstrecke (Ablauf: alkalisches Bad, Spülen in Wasser, alkalisches Bad, Spülen in Wasser, 2x Spülen in de-ionisiertes Wasser mit anschließender Trocknen durch Ablauf) gereinigt.

Im Verdampfungsprozess wurden die topographieempfindlichen Prozessparameter Substrattemperatur und Verdampfungsrate variiert. Hier wurden je 10 verschiedene Substrattemperaturen zwischen 300K und 700 K, sowie 10 verschiedene Aufdampfraten zwischen 0,1 nm/sec und 10 nm/sec gewählt.

Für die erhaltenen Proben wurde die totale Lichtstreuung bei einer Wellenlänge von 514 nm in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung bestimmt. Die ermittelten Streuverluste betrugen für jede der Proben weniger als 1 %.

Die so hergestellten Proben wurden mit einer etwa 50 nm dicken Goldschicht durch Kathodenzerstäubung beschichtet. Schließlich wurden die Proben 24 Stunden durch Tauchen in eine Lösung von 1-n-Perfluoroktanthiol in α,α,α -Trifluortoluol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenem Gefäß 24h beschichtet, anschließend mit α,α,α -Trifluortoluol gespült und getrocknet.

Anschließend wurde der Randwinkel für diese Oberflächen ermittelt. Eine der Oberflächen wies für Wasser einen statischen Randwinkel von 153° auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um $< 10^\circ$ rollt ein Wassertropfen des Volumens 10 μl ab.

Die Prozessparameter dieser Oberfläche waren:
Elektronenstrahlverdampfung bei einer Substrattemperatur von 573K, einer Rate von 0,35 nm/s bei einem Druck von 1×10^{-4} mbar.

Die ermittelten Streuverluste für diese Oberfläche betrugen in Rückwärtsrichtung und Vorwärtsrichtung bei einer Wellenlänge von 514 nm nach ISO/DIS 13696 0,1 % in Rückwärtsstreuung und 0,18 % in Vorwärtsstreuung.

Der Wert des Integrals der Funktion

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (8)$$

errechnet zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1/\mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2/\mu\text{m}^{-1}) = 3$ beträgt 0,4.

Patentansprüche

1. Substrat mit gering lichtstreuender ultraphober Oberfläche aufweisend einen totalen Streulichtverlust der Oberfläche von $\leq 7\%$, bevorzugt von $\leq 3\%$, besonders bevorzugt von $\leq 1\%$ und einen Randwinkel gegenüber Wasser von mindestens 140° , bevorzugt von mindestens 150° .
2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abriebfestigkeit der Oberfläche, bestimmt durch die Trübungszunahme gemäß der Prüfmethode ASTM D 1003 von $\leq 10\%$, bevorzugt von $\leq 5\%$ beträgt, bezogen auf eine Abrieb-Belastung mit der Taber-Abraser-Methode nach ISO 3537 mit 500 Zyklen, einem Gewicht von 500 g pro Reibstein und CS10F Reibsteinen.
3. Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kratzfestigkeit der Oberfläche, bestimmt durch die Trübungszunahme gemäß der Prüfmethode ASTM D 1003 von $\leq 15\%$, bevorzugt von $\leq 10\%$, besonders bevorzugt $\leq 5\%$, bezogen auf eine Kratz-Belastung mit dem Sandrieseltest nach DIN 52348 beträgt.
4. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass für einen Wassertropfen des Volumens $10\ \mu\text{l}$ der Abrollwinkel $\leq 20^\circ$ beträgt.
5. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Kunststoff, Glas, Keramik oder Kohlenstoff gegebenenfalls in transparenter Form besteht.
6. Substrat nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass das keramische Material ein Oxid, Fluorid, Carbid, Nitrid, Selenid, Tellurid,

Sulfid von Metallen, Bor, Silizium oder Germanium, oder deren Mischverbindungen oder physikalische Mischungen dieser Verbindungen, insbesondere

- ein Oxid von Zirkon, Titan, Tantal, Aluminium, Hafnium, Silizium, Indium, Zinn, Yttrium, oder Cer,
- ein Fluorid von Lanthan, Magnesium, Calcium, Lithium, Yttrium, Barium, Blei, Neodym oder Kryolith (Natrium-Aluminiumfluorid, Na_3AlF_6),
- ein Carbid von Silizium oder Wolfram,
- ein Sulfid von Zink oder Cadmium,
- ein Selenid oder Tellurid von Germanium oder Silizium,
- oder ein Nitrid von Bor, Titan oder Silizium ist.

7. Substrat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Glas ein Erdalkali-Alkali-Silikatglas auf Basis von Calciumoxid, Natriumoxid, Siliziumdioxid und Aluminiumoxid oder ein Borosilikatglas auf Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Erdalkalimetalloxiden, Boroxid, Natriumoxid und Kaliumoxid eingesetzt wird.
8. Substrat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Substratmaterial ein Erdalkali-Alkali-Silikatglas ist, und dass das Substrat an seiner Oberfläche mit einer zusätzlichen Zirkonoxid-Schicht einer Dicke von 50 nm bis 5 µm bedeckt ist.
9. Substrat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenstoff, gegebenenfalls in transparenter Form, eine DLC-Schicht (Diamant-ähnliche Kohlenstoff-Schicht) auf einem davon verschiedenen Trägermaterial für das Substrat eingesetzt wird.
10. Substrat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Kunststoff, gegebenenfalls in transparenter Form, ein duroplastischer

oder thermoplastischer Kunststoff und/oder die Substratoberfläche eingesetzt wird.

11. Substrat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der duroplastische Kunststoff ein Diallylphthalat-Harz, ein Epoxid-Harz, ein Harnstoff-Formaldehyd-Harz, ein Melamin-Formaldehyd-Harz, ein Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harz, ein Phenol-Formaldehyd-Harz, ein Polyimid, ein Silikonkautschuk, ein ungesättigtes Polyesterharz oder eine beliebige mögliche Mischung der genannten Polymere ist.
12. Substrat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastische Kunststoff ein thermoplastisches Polyolefin, bevorzugt Polypropylen oder Polyethylen, ein Polycarbonat, ein Polyestercarbonat, ein Polyester, bevorzugt Polybutylen-terephthalat oder Polyethylen-terephthalat, ein Polystyrol, ein Styrolcopolymerisat, ein Styrolacrylnitril-Harz, ein kautschukhaltiges Styrol-Pfropf-Copolymerisat, bevorzugt ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisat, ein Polyamid, ein Polyurethan, ein Polyphenylensulfid, ein Polyvinylchlorid oder eine beliebige mögliche Mischung der genannten Polymere ist.
13. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine zusätzliche Beschichtung mit einem hydrophoben oder oleophoben Phobierungshilfsmittel aufweist.
14. Substrat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Phobierungshilfsmittel eine kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindung ist.
15. Substrat nach einem der Ansprüche 13 bis 14 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Phobierungshilfsmittelschicht und dem Substrat eine zusätzliche Haftvermittlerschicht auf Basis von

Edelmetallen, bevorzugt eine Goldschicht mit einer Schichtdicke von 10 bis 100 nm angeordnet ist.

16. Verfahren zur Auswahl von gegebenenfalls oberflächenbeschichteten Substraten mit ultraphoben und gering lichtstreuenden Oberflächen, insbesondere solchen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass
- A. mindestens ein gegebenenfalls oberflächenbeschichtetes Substrat hinsichtlich Zusammensetzung, Dicke und Abfolge von Einzelschichten ausgewählt wird,
 - B. die Oberflächentopographie jedes Substrates gemäß A) variiert und jeweils der totale Lichtstreuverlust der Substrate berechnet wird und Substrate mit einer Oberflächentopographie mit einer totalen Lichtstreuung $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ ausgewählt werden,
 - C. die Oberflächen der gemäß B) ausgewählten Substrate auf die topographische Bedingung für ultraphobe Eigenschaften gemäß folgender Gleichung geprüft werden:

$$S(\log f) = a(f) \cdot f \quad (9)$$

wobei das Integral der Funktion $S(\log f)$ zwischen den Integrationsgrenzen $\log(f_1 / \mu\text{m}^{-1}) = -3$ und $\log(f_2 / \mu\text{m}^{-1}) = 3$, mindestens 0,3 beträgt,

- D. die Substrate mit Oberflächentopographien, die die Bedingung gemäß C) erfüllen, ausgewählt werden.

17. Verfahren zur Auswahl von Prozeßparametern zur Herstellung von ultraphoben und gering lichtstreuenden Oberflächen von gegebenenfalls oberflächenbeschichteten Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass:
- E. die Oberflächen von Substraten unter Variation der für die Erzeugung der Oberflächentopographie notwendigen Prozessparameter, seriell oder parallel, bevorzugt parallel, hergestellt werden,
 - F. die totale Lichtstreuung aller gemäß E) erzeugten Oberflächen bestimmt wird,
 - G. der Randwinkel eines Wassertropfens zumindest auf der jeweiligen Oberfläche bestimmt wird, deren Lichtstreuung gemäß B) $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ beträgt und
 - H. die Substrate, auf deren Oberfläche ein Wassertropfen einen Randwinkel $\geq 140^\circ$, bevorzugt $\geq 150^\circ$ aufweist und deren Lichtstreuung $\leq 7\%$, bevorzugt $\leq 3\%$, besonders bevorzugt $\leq 1\%$ beträgt, identifiziert und die Prozeßparameter zu deren Herstellung ausgewählt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche die Oberfläche eines gemäß Anspruch 16 ausgewählten Substrates ist.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächentopographie durch chemische, thermische und/oder mechanische Mittel erzeugt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächentopographie durch Oberflächenbeschichtung erzeugt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Oberflächenbeschichtung eine Nachbehandlung der Substrate mit einem Prozess ggf. unter Variation der für die Änderung der Oberflächentopographie notwendigen Prozessparameter erfolgt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Oberflächenbeschichtung der Substrate eine Vorbehandlung der Substrate mit einem Prozess ggf. unter Variation der für die Änderung der Oberflächentopographie notwendigen Prozessparameter erfolgt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17- 22, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Messung der Randwinkel gemäß C) die Oberflächen mit einem Phobierungshilfsmittel beschichtet werden.
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Beschichtung mit einem Phobierungshilfsmittel die Substrate mit einer Edelmetallschicht, bevorzugt einer Goldschicht der Dicke von 10 bis 100 nm beschichtet werden und dass die Phobierungshilfsmittel-Schicht eine Monolage eines Thiols, bevorzugt Decanthiol ist.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass ein Substrat mindestens zwei mit unterschiedlichen Prozeßparametern erzeugte Teiloberflächen aufweist.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ≥ 10 , bevorzugt ≥ 100 , besonders bevorzugt $\geq 10^4$ mit

unterschiedlichen Prozeßparametern erzeugte Teiloberflächen aufweist.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der mit unterschiedlichen Prozeßparametern erzeugte Teiloberflächen auf dem Substrat $\leq 9\text{cm}^2$ bevorzugt $\leq 4\text{ cm}^2$, ganz besonders bevorzugt $\leq 0,4\text{ cm}^2$ beträgt.
28. Verfahren nach Anspruch 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der jeweiligen Teiloberfläche durch eine Maske erfolgt, bei der eine oder mehr Teiloberflächen auf dem Substrat während der Herstellung abgedeckt sind und die Maske nach der Herstellung wieder entfernt wird.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Maske eine Photoresist-Schicht ist.
30. Verfahren zur Herstellung von ultraphoben und gering lichtstreuenden Oberflächen von gegebenenfalls oberflächenbeschichteten Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass die mit dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17- 29 ausgewählten Prozeßparameter zu der Herstellung eingesetzt werden.
31. Werkstoff oder Baustoff, der ein Substrat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 oder eine Oberfläche hergestellt gemäß Anspruch 30 aufweist.
32. Verwendung der Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder der Werk- und Baustoffe nach Anspruch 30 als transparente Scheibe oder als Deckschicht von transparenten Scheiben, insbesondere Glas- oder Kunststoffscheiben, insbesondere für Solarzellen, Fahrzeuge, Flugzeuge oder Häuser.

33. Verwendung der Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder der Werk- und Baustoffe nach Anspruch 30 als nichttransparente Außenelemente von Gebäuden, Fahrzeugen oder Flugzeugen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/05942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/38 C03C17/42 C09K3/18 C08J7/04 C04B41/81

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 687 707 A (MATSUO MASASHI ET AL) 18 August 1987 (1987-08-18) claims	1-33
A	US 5 800 918 A (GAUTHIER FABIENNE ET AL) 1 September 1998 (1998-09-01) claims	1-33

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 2001

Date of mailing of the international search report

13/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/05942

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BELLOTTO M ET AL: "INFLUENCE OF THE OXYGEN STOICHIOMETRY ON THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF REACTIVELY EVAPORATED ZROX FILMS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 63, no. 15, 11 October 1993 (1993-10-11), pages 2056-2058, XP000397822 ISSN: 0003-6951 abstract ---	1-33
P,A	DE 198 60 136 A (BAYER AG) 29 June 2000 (2000-06-29) claims ---	1-33
P,A	WO 00 39240 A (REIHS KARSTEN ; RUEHLE DIETER (DE); BAYER AG (DE); KIJLSTRA JOHAN ()) 6 July 2000 (2000-07-06) claims ---	1-33
P,A	WO 00 38845 A (REIHS KARSTEN ; BAYER AG (DE); DUFF DANIEL GORDON (DE); GONZALEZ BL) 6 July 2000 (2000-07-06) claims -----	1-33

FURTHER INFORMATION PCT/ISA 210

Claims nos: 1-33 (in part)

The relevant patent claims nos. 1-33 relate to products, methods and uses, each characterised by desired properties, namely a scatter loss of mostly 7% and a contact angle in relation to water of at least 140°. The patent claims therefore cover all products having the aforementioned characteristics, whereas said patent claims only support a small proportion of said products according to the terms of PCT Article 6 and disclose a small proportion according to the terms of PCT Article 5. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the required disclosure to such an extent that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible. Aside from this, the patent claims also lack clarity under the terms of PCT Article 6 in attempting to define the products, methods and uses by the result they strive to attain in each case. This absence of clarity is such that it makes it impossible to conduct a meaningful and complete search encompassing the entire scope of protection sought.

In addition, the relevant patent claims nos. 1-33 relate to products, methods and uses which are defined using the following parameters:

- P1: Scatter loss
- P2: Contact angle in relation to water
- P3: Abrasion resistance
- P4: Scratch resistance
- P5: Roll-off angle

The use of these parameters appears in the given context to lack clarity under the terms of PCT Article 6. The parameters chosen by the applicant cannot be compared to those disclosed on the subject in prior art. This absence of clarity is such that it makes it impossible to conduct a meaningful and complete search. For this reason, the search focussed on the parts of the patent claims that appeared to be supported and disclosed according to the aforementioned terms, namely on the parts relating to the object, as supported by an example, i.e. glass substrates that are coated with a ZrO₂ layer, a layer of gold and a fluoro-organic layer and on methods for the production thereof (see sole example of the application) and the use of the same.

The applicant is therefore advised that patent claims or sections of patent claims relating to inventions for which no international search report was drafted, cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination of subject matter, for which no search has been conducted. This is also the case, irrespective of whether the claims are amended following receipt of the international search report (PCT Article 19) or during any PCT Chapter II procedure whereby the applicant submits new patent claims.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/05942

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4687707 A	18-08-1987	JP 61215235 A	25-09-1986
		JP 1853342 C	07-07-1994
		JP 5070655 B	05-10-1993
		JP 61241143 A	27-10-1986
		JP 1999462 C	08-12-1995
		JP 3023493 B	29-03-1991
		JP 61010043 A	17-01-1986
		CA 1257513 A	18-07-1989
		DE 3583707 A	12-09-1991
		EP 0166363 A	02-01-1986
US 5800918 A	01-09-1998	FR 2722493 A	19-01-1996
		DE 69509011 D	20-05-1999
		DE 69509011 T	09-12-1999
		EP 0692463 A	17-01-1996
		ES 2132557 T	16-08-1999
		JP 8175850 A	09-07-1996
DE 19860136 A	29-06-2000	AU 2101400 A	31-07-2000
		WO 0039240 A	06-07-2000
WO 0039240 A	06-07-2000	DE 19860136 A	29-06-2000
		AU 2101400 A	31-07-2000
WO 0038845 A	06-07-2000	AU 3040100 A	31-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05942

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C03C17/38	C03C17/42 C09K3/18 C08J7/04 C04B41/81
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C03C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 687 707 A (MATSUO MASASHI ET AL) 18. August 1987 (1987-08-18) Ansprüche	1-33
A	US 5 800 918 A (GAUTHIER FABIENNE ET AL) 1. September 1998 (1998-09-01) Ansprüche	1-33

	---/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. September 2001		13/09/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Van Bommel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 01/05942

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BELLOTTO M ET AL: "INFLUENCE OF THE OXYGEN STOICHIOMETRY ON THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF REACTIVELY EVAPORATED ZROX FILMS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 63, Nr. 15, 11. Oktober 1993 (1993-10-11), Seiten 2056-2058, XP000397822 ISSN: 0003-6951 Zusammenfassung	1-33
P,A	DE 198 60 136 A (BAYER AG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Ansprüche	1-33
P,A	WO 00 39240 A (REIHS KARSTEN ; RUEHLE DIETER (DE); BAYER AG (DE); KIJLSTRA JOHAN ()) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Ansprüche	1-33
P,A	WO 00 38845 A (REIHS KARSTEN ; BAYER AG (DE); DUFF DANIEL GORDON (DE); GONZALEZ BL) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Ansprüche	1-33

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1-33(teilweise)

Die geltenden Patentansprüche 1 - 33 beziehen sich auf Produkte, Verfahren und Verwendungen, jeweils charakterisiert durch erstrebenswerte Eigenschaften, nämlich einen Streulichtverlust von meistens 7% und einen Randwinkel gegenüber Wasser von mindestens 140°.

Die Patentansprüche umfassen daher alle Produkte etc., die diese Eigenschaften aufweisen, wohingegen die Patentansprüche Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 6 PCT, bzw. die Patentanmeldung Offenbarung im Sinne von Art. 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Produkte etc. liefert. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, die Produkte, Verfahren und Verwendungen über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht.

Außerdem sind die geltenden Patentansprüche 1 - 33 auf Produkte, Verfahren und Verwendungen die mittels folgender Parameter definiert werden, zu beziehen:

P1: Streulichtverlust,
P2: Randwinkel gegenüber Wasser,
P3: Abriebfestigkeit,
P4: Kratzfestigkeit,
P5: Abrollwinkel.

Die Verwendung dieser Parameter muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht.

Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend den durch ein Beispiel gestützten Gegenstand, das heißt Glassubstrate die mit einer ZrO₂-Schicht, einer Goldschicht und einer fluororganischen Schicht beschichtet sind, und Verfahren zu deren Herstellung (siehe das einzige Beispiel der Anmeldung) sowie deren Verwendung.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II
PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 01/05942

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4687707 A	18-08-1987	JP 61215235 A	25-09-1986
		JP 1853342 C	07-07-1994
		JP 5070655 B	05-10-1993
		JP 61241143 A	27-10-1986
		JP 1999462 C	08-12-1995
		JP 3023493 B	29-03-1991
		JP 61010043 A	17-01-1986
		CA 1257513 A	18-07-1989
		DE 3583707 A	12-09-1991
		EP 0166363 A	02-01-1986
US 5800918 A	01-09-1998	FR 2722493 A	19-01-1996
		DE 69509011 D	20-05-1999
		DE 69509011 T	09-12-1999
		EP 0692463 A	17-01-1996
		ES 2132557 T	16-08-1999
		JP 8175850 A	09-07-1996
DE 19860136 A	29-06-2000	AU 2101400 A	31-07-2000
		WO 0039240 A	06-07-2000
WO 0039240 A	06-07-2000	DE 19860136 A	29-06-2000
		AU 2101400 A	31-07-2000
WO 0038845 A	06-07-2000	AU 3040100 A	31-07-2000